

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 01083147  
PUBLICATION DATE : 28-03-89

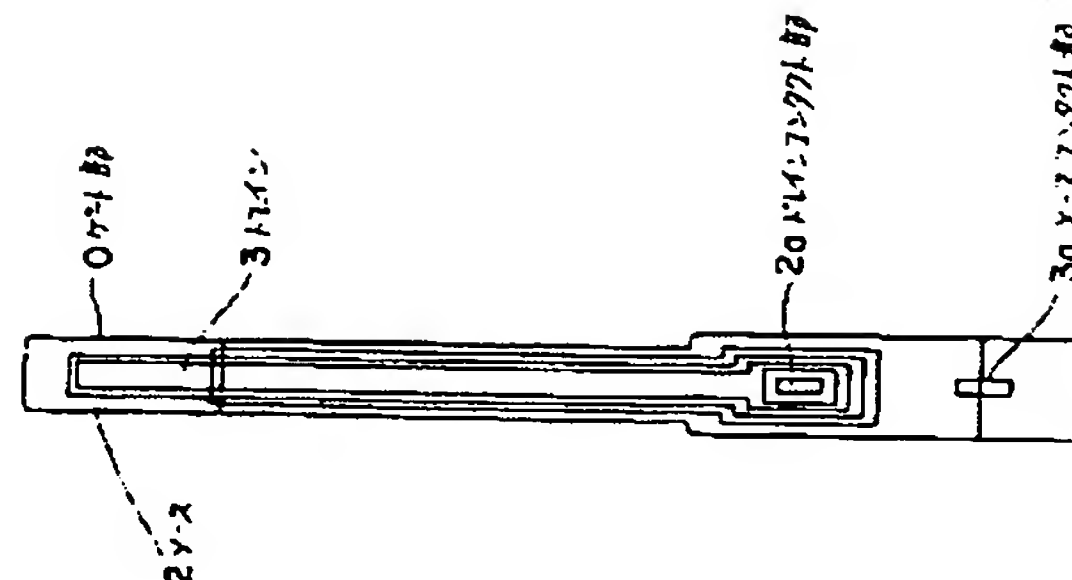
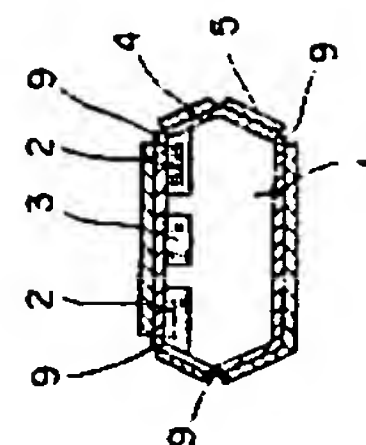
APPLICATION DATE : 25-09-87  
APPLICATION NUMBER : 62242283

APPLICANT : OLYMPUS OPTICAL CO LTD;

INVENTOR : TAKAHASHI FUKUKO;

INT.CL. : G01N 27/30 G01N 27/00 H01L 21/60  
H01L 29/78

TITLE : MANUFACTURE OF CHEMICAL  
SENSITIVITY FIELD EFFECT  
TRANSISTOR



ABSTRACT : PURPOSE: To obtain a chemical sensitivity field effect transistor (ISFET) having excellent dielectric strength and stability, by a method wherein a hydrophobic organic macromolecular film not allowing a charge such as an ion to permeate and having excellent water resistance is formed in a destructed part of a protection film.

CONSTITUTION: The whole surfaces of a source region 2 and a drain region 3 formed by phosphorus diffusion on a P-type silicon substrate 1 processed minutely by anisotropic etching are covered, except lead contact parts 2a and 3a, with a silicon oxide film 4 as an insulation film not allowing an ion to permeate and with a silicon nitride film 5 as a protection film. Then, a lead wire is connected to a source contact part of ISFET, and this ISFET is made to operate as a working electrode, with a platinum used as the opposite electrode, in an electrolytic polymerization solution (e.g. a solution prepared by dissolving a styrene monomer and tetraethylammonium tetrafluoroboron in a mixed solvent of acetonitrile and toluene). Thereby an electrolytically polymerized film 9 is formed in a destructed corner part of the insulation film 4, so as to improve the dielectric strength.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭64-83147

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和64年(1989)3月28日

G 01 N 27/30

F-7363-2G

27/00

J-6843-2G

H 01 L 21/60

Z-6918-5F

29/78

3 0 1

U-8422-5F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 化学感应性電界効果型トランジスタの製造方法

⑮ 特 願 昭62-242283.

⑯ 出 願 昭62(1987)9月25日

⑰ 発 明 者 長 田 泰 二 東京都渋谷区幡ヶ谷2丁目43番2号 オリnbas光学工業株式会社内

⑰ 発 明 者 小 野 憲 秋 東京都渋谷区幡ヶ谷2丁目43番2号 オリnbas光学工業株式会社内

⑰ 発 明 者 篠 原 悦 夫 東京都渋谷区幡ヶ谷2丁目43番2号 オリnbas光学工業株式会社内

⑰ 発 明 者 高 橋 福 子 東京都渋谷区幡ヶ谷2丁目43番2号 オリnbas光学工業株式会社内

⑰ 出 願 人 オリnbas光学工業株式会社 東京都渋谷区幡ヶ谷2丁目43番2号

⑰ 代 理 人 弁理士 小宮 幸一

## 明 細 書

1. 発明の名称 化学感应性電界効果型トランジスタの製造方法

2. 特許請求の範囲

異方性エッチングにより微細加工したシリコン基板を用いて作製され、かつイオン不透過性の絶縁膜で周囲が覆われているものにおいて、ソースコンタクト部にリード線を接続した後、電解重合溶液中で作用極として動作させて電解重合膜を形成するようにした事を特徴とする化学感应性電界効果型トランジスタの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

この発明は、電解液や生体液などの溶液中のイオン、酵素などを測定し得る化学的感应素子に使用される化学感应性電界効果型トランジスタ(以下ISFETという)の製造方法に関する。

## 〔従来の技術〕

外界の化学量を検知し、電気信号に変換する化学的感应素子のトランスデューサとして、例えば

特開昭58-12715号に示されるようなISFETを用いる研究が広く行われている。

特に、イオンセンサ、酵素センサへの応用がよく試みられている。

これは、ISFETがIO技術を用いて製作されるため、超小形化、集積化および多機能化ができることと、電界効果を利用するためにイオン感应膜などの絶縁性が問題とならない等の大きな特徴を有しているからである。

トランスデューサとしてのISFETは、ゲート絶縁膜にシリコン酸化膜を、保護膜に窒化シリコン膜が用いられることが多く、これが水素イオンセンサとして働くことが知られている。

水素イオン感应膜としては、シリコン酸化膜( $\text{SiO}_2$ )窒化シリコン膜( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )五酸化タンタル( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ )および酸化アルミニウム膜( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )なども用いることができる。

これらのISFETを用いたセンサは、必ず溶液に浸漬された状態で使用されるが、半導体部品を使用する環境としては厳しいものである。

1970年に Bergveld (IEEE Trans Biomed. Eng. vol 17, 1970, p70)が最初に ISFETを提案したとき、ISFETの周囲は、酸化シリコン( $\text{SiO}_2$ )膜で覆われている構造であった。 $\text{SiO}_2$ 膜は水和層を形成し易く、外部からの絶縁が不十分であったため、センサの寿命が短かく、しかも安定性もなかった。その後、特開昭52-26292にあるように $\text{SiO}_2$ 膜の上に水和層の形成しにくい、窒化シリコン( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )膜を有する構造のISFETが開発され、センサ寿命、安定性、応答性などを飛躍的に向上させた。この他、特開昭55-24603には、水素イオン( $\text{H}^+$ )感応膜として、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜以外に、アルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、五酸化タンタル( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ )、窒化タンタル( $\text{TaN}$ )、シリコンオキシナイトライド( $\text{SiO}_x\text{Ny}$ )およびアルミノオキシナイトライド( $\text{AlO}_x\text{Ny}$ )などの膜が適用できることが示されている。

[発明が解決しようとする問題点]

このように、シリコンウェハを異方性エッチングによって、ISFETを一本一本に分離する方式の工程を用いた場合、ISFETは第2図(a)に示す様に

(3)

成されるのはシリコン酸化膜であり、外界からのイオンの侵入を防ぐには不十分である。

この発明は、イオンなどの電荷を透過せず、耐水性に優れた疎水性有機高分子膜を保護膜の破壊されている部分に形成することにより、絶縁耐圧に優れた安定性のある化学感応性電界効果型トランジスタの製造方法を提供することを目的とする。

[問題点を解決するための手段及び作用]

この発明に用いる有機高分子膜の形成法として電解重合法を挙げることができる。電解重合法の特徴としては、他の方法に比べて装置が安価で、操作が容易であること、膜厚の規制や、膜生成プロセスの制御が簡単であること、膜の物性を再現性よく形成できること、用いる単量体が比較的簡単であること、単量体により物性を変化させることができること、同じモノマーでも形成条件により物性を変化させることができること等を挙げることができる。また、電解重合膜の特徴としては、電極表面に強く吸着し、比較的頑丈な膜であり、空气中で安定である等を挙ることができる。

(5)

その断面は六角形であり、図には示されていないが、その角の部分は絶縁膜としての $\text{SiO}_2$ 膜と保護膜としての $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜が共に薄くなってしまふ。

このため角の部分は第2図(b)のように絶縁膜、保護膜が破壊されやすく、その部分からリーク電流が発生する絶縁耐圧の低いISFETしか作製できないと云う問題を有している。

例えば今までのISFETの絶縁耐圧は、2ないし3Vであった。こういったISFETでは、ゲート・ソース間電圧を2V以上かけると良い静特性が得られないし、ソースドレイン間電流も大きくできないという欠点がある。これでは数多くの特徴を有するISFETであっても、その安定性に問題がある。

より精度の高い測定や、校正の必要の少ない測定法にするためには、絶縁耐圧の高いISFETが実現されなければならない。

特開昭58-127157には、ソース電極を用いて絶縁膜のない部分のシリコンを電気化学的に酸化させる方法が開示されている。この方法で、形

(4)

このように電解重合膜が、目的に適した有機高分子膜であるので、これを利用して絶縁耐圧の向上を図った。

即ち、ISFETのソースコンタクト部よりリード線を取り出し、これを電極とすると、電極表面は、絶縁膜の破壊された部分と考えることができる。従って、この電極を作用極として電解重合を行うことによって、絶縁膜の破壊された部分に電解重合膜が形成され絶縁耐圧が向上する。

なお、この発明の一実施例で用いるISFETの基板等の製造方法は昭和62年8月21日付願の「化学感応電界効果型トランジスタ及びその製造方法」に記載のものと同一なので詳述は省略する。

[実施例]

第1図及び第2図(a)(b)(c)は、この発明の一実施例を説明するためのもので、異方性エッチングにより微細加工したP型シリコン基板1上にリン拡散されたソース領域2とドレイン領域3を形成している。ソース領域2及びドレイン領域3からリード線を取り出すところがリードコンタクト部2a、

(6)

3 a であり、このコンタクト部 2a, 3a を除いて全面にイオン不透過性の絶縁膜としてシリコン酸化膜 ( $\text{SiO}_2$ ) 4 と保護膜として窒化シリコン膜 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) 5 で覆っている。

このように形成された ISFET は、先にも述べたように、シリコン基板を異方性エッチングによって、ISFET を一本一本分離する方式を取っているため、第 2 図 (a) に示すように断面六角形のコーナ部分の絶縁膜保護膜が薄く同図 (b) に示すように、コーナ部分の絶縁膜、保護膜が破壊され、絶縁耐圧が低下していた。

このため、絶縁耐圧の低下した ISFET のコーナ部分に電解重合膜を形成して絶縁耐圧を上げるもので、例えば第 3 図に示すように、ソースコンタクト部 3 a よりリード線 7 を取り出した ISFET 10 と白金板 11 を電解重合用の溶液 12 中に浸漬した。

上記溶液 12 は、スチレンモノマー 10 mL、支持電解質 (テトラエチルアンモニウムテトラフルホロボウ素) 4.34 g をアセトニトリル・トルエン混

(7)

壊された部分に電解重合膜を形成し、絶縁耐圧を向上せしめることができ、利用範囲を広げることができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第 1 図及至第 3 図は、この発明の一実施例を説明するための図で、第 1 図は、平面図、第 2 図 (a) (b) (c) は断面図、第 3 図は、電解重合法の説明図である。

ソースコンタクト部…… 3 a

リード線…… 7

電解重合膜…… 9

ISFET…… 10

対 極…… 11

電解重合用溶液…… 12

出 願 人 オリンパス光学工業株式会社

代 理 人 弁 理 士 小 宮 幸 一

一水新  
出願  
印  
幸一

合溶媒 40 mL に溶解したものである。

溶液に浸漬した ISFET を作用極とし、白金を対極として 2.5 V で定電位電解を約 60 分間行った結果、第 2 図 (c) に示すようにコーナ部分に電解重合ポリスチレン膜 9 が夫々形成された。

このように角に電解重合膜を有する ISFET の絶縁耐圧を測定した所 2.5 V もあり、電解重合膜を施す前の ISFET の 10 倍も絶縁耐圧が向上した。

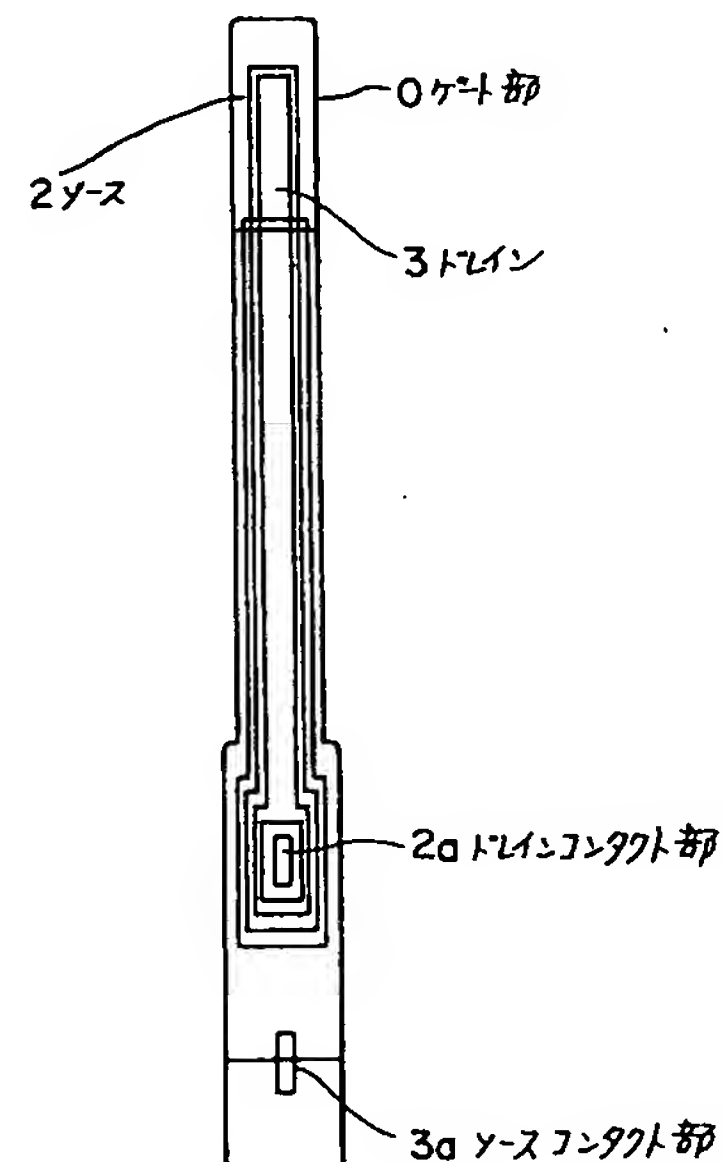
上記 ISFET の角の部分に出来る電解重合ポリスチレン膜は、絶縁膜の破壊されているソース領域やシリコン基板の部分に多く形成され、保護膜の破壊された絶縁膜の上には殆んど形成されなかった。

なお、この発明は上記実施例に限定されることなく、適宜、材料等を組合せ変更してもよく、また電解重合時間等も種々変えることができる。

#### [ 発明の効果 ]

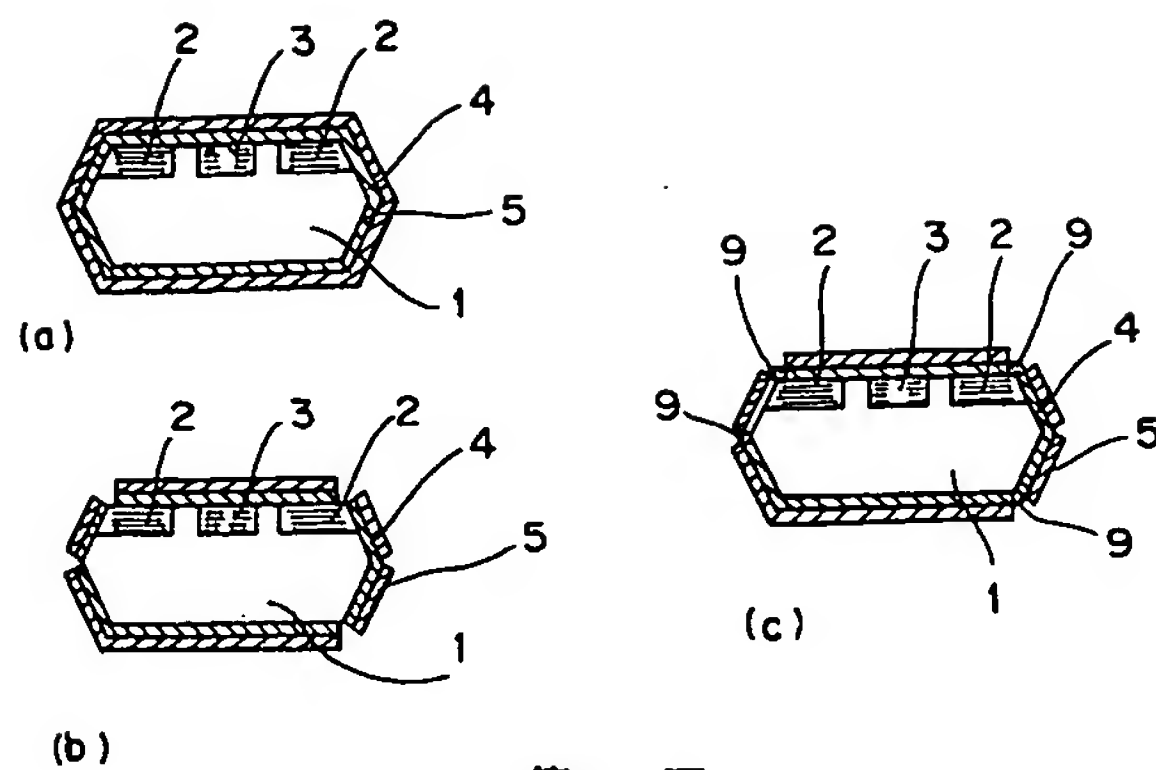
この発明は、ISFET のソースコンタクト部にリード線を接続し、この ISFET を電解重合溶液中で作用極として動作させることにより、絶縁膜の破

(8)

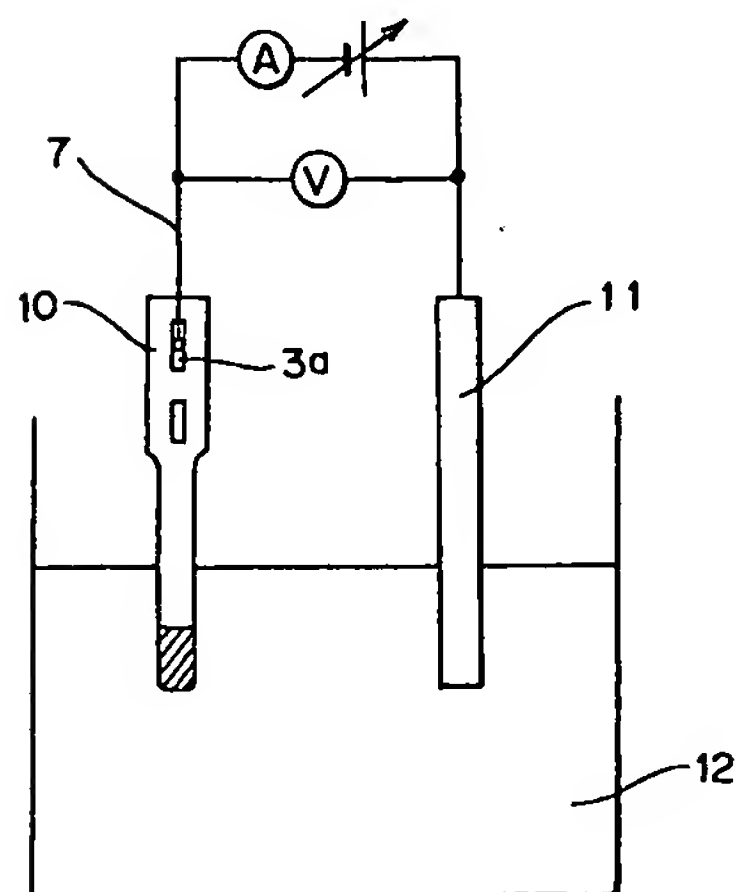


第 1 図

(9)



第 2 図



第 3 図